# ARTICLE HAVING MULTI-COLOR SURFACE COATING AND ITS MANUFACTURE

Publication number: JP4036478 (A)

Publication date:

1992-02-06

Inventor(s):

SATO YOSHIYUKI; KINASHI DAISUKE; SHIBUKI KUNIO;

WATANABE NORIKO; WATANABE AKIHIRO

Applicant(s): Classification:

- international:

C23C14/04; C23C14/06; C23C14/08; C23C18/31; C23C26/00; C23C28/00; C23C30/00; C25D7/00; C23C14/04; C23C14/06; C23C14/08; C23C18/31; C23C26/00; C23C28/00; C23C30/00; C25D7/00; (IPC1-7): C23C14/04; C23C14/06; C23C14/08; C23C18/31; C23C28/00; C23C28/00; C25C30/00; C25D7/00

TOSHIBA TUNGALOY CO LTD; DAIWA TOKIN KOUJIYOU KK

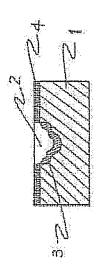
- European:

Application number: JP19900142160 19900531 Priority number(s): JP19900142160 19900531

PURPOSE:To enable formation of fine patterns and

## Abstract of JP 4036478 (A)

to improve adhesion strength of a coating film by forming areas of noble metal on the whole or a part of at least one side of the base body with good adhesion state, and forming other areas having different colors and/or color tones. CONSTITUTION:At least one surface of the base body 1 is wholly or partially subjected to the following treatment (a)-(c). (a) A second coating film 4 is formed by dry-plating method or wet-plating method. (b) The surface of the second coating film is irradiated with laser light to partially remove the second film. Also the surface of the base body where the second film is removed is finely removed to form a recessed area 2 or recessed line.; (c) A first coating film 3 comprising Cu, Ag, Au, Pt, etc., is formed by wet-plating method so that the first film 3 remains in the recessed area 2 or in the recessed line provided by the process (b). Thereby, the obtd. article has multi-colored surfaces on at least one side comprising the area of the first coating film 3 and area of the second film 4 with colors and/or color tones, different from the first coating film 3.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

🔁 JP7062257 (B)

JP2039284 (C)

## ⑩ 日本国特許庁(JP)

## ② 公開特許公報(A) 平4−36478

®Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

**63**公開 平成 4 年(1992) 2 月 6 日

C 23 C 30/00 14/04 14/06 E 6813-4K

9046-4K 9046-4K \*\*

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

**6**0発明の名称 多色被覆表面物品及びその製造方法

②特 願 平2-142160

@出 願 平2(1990)5月31日

@発 明 者 佐 藤 義 之 神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地 東芝タンガロイ株

式会社内

@発 明 者 木 梨 大 介 神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地 東芝タンガロイ株

式会社内

⑦発 明 者 渋 木 邦 夫 神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地 東芝タンガロイ株

式会社内

の出 願 人 東芝タンガロイ株式会 神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地

社

闭出 願 人 株式会社大和鍍金工場 東京都葛飾区東立石2丁目19番1号

最終頁に続く

.明 細 曹

1,発明の名称

多色被覆表面物品及びその製造方法

- 2. 特許請求の範囲
- (I) 基材の少なくとも一面が第1被膜の面部と該第1被膜の色彩及び/又は色調と異なる第2被膜の面部、もしくは第1被膜の面部と該第2被膜の面部と該基材の面部とで構成された多色な被覆表面を有する物品であって、

該第1被膜が Cu、Ag、Au、Pt、Ir、Os、Pd、Rh、Ru及びこれらを含有する合金の中の少なくとも1種の単層膜又は複層膜からなり、かつ該第1被膜が該基材の表面に設けられた凹部状面又は凹部状線の上に形成されてなることを特徴とする多色被覆表面物品。

- (2) 上記第1被膜が0.05~20µmの膜厚でなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多色被覆表面物品。
- (3) 上記第2被膜が金属・合金・周期律表 4a. 5a. 6a 族金属の炭化物・窒化物・炭酸化物・窒酸

化物・ A & ・ Siの酸化物・炭化物・窒化物及びこれら相互固溶体又は硬質カーボンの中の少なくとも 1 種の単層膜もしくは複層膜からなることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の 多色被覆表面物品。

- (4) 上記凹部状面又は凹部状線が少なくとも 0.1 μmの幅で、かつ少なくとも 0.5 μmの深さ からなることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項、第 2 項又は第 3 項記載の多色被覆表面物品。
- (5) 基材の少なくとも一面の全部又は一部分に、下記(a),(b)及び(c)を経て、該(a)による第2被膜の面部と該(c)による第1被膜の面部とを形成させることを特徴とする多色被覆表面物品の製造方法。
  - (a) ドライブレーティング法又はウェットブレ ーティング法でもって、第 2 被膜を形成する 工程、
  - (b) 該第2被膜の表面からレーザ照射して、該第2被膜を局部的に除去すると共に、該第2 被膜の除去された下地の該基材の表面をも局

部的に除去して凹部状面又は凹部状線を設ける工程、

(c) ウェットプレーティング法でもって、Cu.
Ag、Au、Pt、Ir、Os、Pd、Rh、Ru 及びこれらを含有する合金の中の少なくとも1種の単層膜又は複層膜からなる第1被膜を形成し、該(b) 工程で設けた凹部状面又は凹部状線に該第1被膜を残存させる工程、

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、基材の少なくとも一面に色彩及を形とも2種類の少なくとも2種類の被してなる多色被覆表面物品及びその製造方にに関し、具体的には、主として時計ケースネクラスがカースがカースがカームとは表面物品及びその製造方法に関するものである。

## (従来の技術)

## (発明が解決しようとする問題点)

従来の装飾部品に関するものの内、特開昭 58 - 1006 82号公報には、低炭素オーステナイト系ステンレス鋼上に A 2 20, と Ti 0 2 の 溶射材料を 0.1 ~ 1 mmの厚みに溶射した後、ラッピング加工によ

貴金属の被膜を形成しても容易に剝離し実用化できないという問題がある。

さらに、特開昭 64~ 75659号公報には、下地金属上にイオンプレーテイングにより有色被膜を形成した後、レーザ加工により被膜の一部を除け、下地金属を露出させる金属の多色化法が開け、で、下地金属を露出させる金属の多色化法り得け、ないる。この同公報に開示の方法により得いる。この同公報に関及び色彩が制限される。と、特に Auや Pt等の費金属の被膜を形成する。場合、費金属の使用量が多くなり高価になる困難を展れること、及び密着性が悪く容易に剝離してきないという問題がある。

本発明は、上述のような問題点を解決したもので、具体的には、基材の少なくとも一面の全部では一部分にAuやPtの貴金属の被膜を密着性よく被理してなる貴金属色の面部と、この貴金属色と異なった色彩及び/又は色調でなる被膜の面部とでもって複数色を形成して、微細な模様を可能にすると共に被膜の密着力をも高めた実用性のある多

色被覆表面物品及びその製造方法の提供を目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、本発明の多色被覆表面物品は、基材の少なくとも一面が第1被膜の面部と該第1被膜の色彩及び/又は色調と異なる第2被膜の面部、もしくは第1被膜の面部と該第2被膜の面部と該基材の面部とで構成された多色な被覆表面を有す

案もしくは図形により異なるもので、 具体的に は、幅が少なくとも 0.1 μ m 、 深さが少なくとも 0.5 μπからなるもので、特に美麗な線形を創製 するためには、幅が少なくとも 0.5 μm、深さが 少なくとも1μmからなることが好ましいことで ある。この凹部状面又は凹部状線の形状は、基材 の断面からの形状が例えば第1図及び第2図の段 付形状、第3図の円形状、第4図の角形状又は第 5 図のV字形状があり、この内、美麗な線形の創 製と第1被膜の基材への密着強さを高めるため に、特に段付形状が好ましく、この段付形状とし ては、第1図のような1段付形状から凹部状面又 は四部状線の幅によっては第2図に例示したよう な複数段付形状からなるものである。この凹部状 面における深さは、基材の表面の面粗さにより生 ずる最小値(基材の表面の最大深さ)を基準値と し、この基準値から少なくとも 0.5 μ m 深くなっ ている場合、好ましくは基準値から少なくとも! μ m 深くなっている場合、さらに基準値から3~ 100μm深くなっている場合が第1被膜の基材へ る物品であって、該第1被膜が Cu、Ag、Au、Pt.Ir、Os、Pd、Rh、Ru 及びこれらを含有する合金の中の少なくとも1種の単層膜又は複層膜からなり、かつ該第1被膜が該基材の表面に設けられた凹部状面又は凹部状線の上に形成されてなることを特徴とするものである。

この基材の表面に局部的に設ける凹部状面又は凹部状線とは、所望する装飾又は表示のための図

の密着強さ及び第1被膜の使用量の関係から特に好ましいことである。この凹部状面又は凹部状線を別の表現をすると、基材が熱でもって溶融及び除去されてできた溶融状面になっていることである。

この基材の表面の凹部状面又は凹部状線に形成される第 1 被膜は、 Cu、Ag、Au、Pt.lr、Os、Pd、Rh、Ru及びこれらを含有する合金、例えばCu-Zn、Cu-Sn、Cu-Zn、Sn、Ag-Au、

 る。

この第1被膜の他に、基材の表面に形成される 第2被膜は、第1被膜の色彩及び/又は色調と異 なるものならば、特別に制限する必要はなく、基 材との密着強さ及び光沢の美麗さから具体的に は、例えば金属、合金、周期律表 4a, 5a, 6a族金属 の炭化物、窒化物、酸化物、ホウ化物、ケイ化 物. A.C., Si,Bの酸化物、窒化物、炭化物及びこ れら相互固溶体、又は硬質カーボン(ダイヤモン 状カーボンも含む)を挙げることができる。この 第2被膜は、金属・合金・周期律表·4a,5a,6a族金 属の炭化物、窒化物、炭酸化物、窒酸化物、 A.C. Siの酸化物、炭化物、窒化物及びこれら相 互固溶体又は硬質カーボンが好ましく、この内、 具体的には、例えば Ti, Zr, Cr, Ti - Zr合金. Ti- Al合金, Ti-Ni合金, Ti-Cr合金, Ti-V 合金. TiC. ZrC, CraCz, TiN. ZrN, CrN, Ti(C, 0), Ti(C, N), Ti(N, 0), TI(C, N, 0), (Ti, Zr) C. (Ti, Zr) (C. O)など、Ti, Zr, Cr又はこ れを含んだ合金もしくはその化合物が特に好まし

法は、基材の少なくとも一面の全部又は一部分 に、(a) ドライブレーティング法又はウェットブ レーティング法でもって第2被膜を形成する工 程、(b) 該第2被膜の表面からレーザ照射して、 該第2被膜を局部的に除去すると共に、該第2被 膜の除去された下地の該基材の表面をも微細部除 去して凹部状面又は凹部状線を設ける工程、(c) ウェットプレーティング法でもって、 Cu, Ag, Au. Pt. Ir. Os. Pd. Rh. Ru 及びこれらを含有 する合金の中の少なくとも1種の単層膜又は複層 膜からなる第 I 被膜を形成し、該(b) 工程で設け た凹部状面又は凹部状線に該第1被膜を残存させ る工程を経て、該(c)により形成する第1被膜の 色彩及び/又は色調と異なる該第2被膜の面部と 第1被膜の面部とを形成させることを特徴とする 方法である。

本発明の多色被覆表面物品の製造方法における
(a) 工程は、基材の材質と第2被膜の材質によって異なるが、比較的低温で処理可能であり、そのために基材への影響も少ないこと、基材と第2被

いことである。この第 2 被膜の膜厚は、被膜内剝離が生じなく、しかも第 2 被膜の色彩が明確になる程度ならば、特に制限されなく、具体的には 0.05~20μm、さらに、好ましくは 0.1~5μmである。

これらの第 1 被膜及び第 2 被膜は、単層膜又は 複層膜からなるもので、この内、複層膜とは、基 材の表面に平行に形成される 2 種以上の積層、も しくは基材の表面に垂直に形成される 2 種以上の 層とすることができる。

この本発明の多色被覆表面物品は、従来から行われているイオンブレーテイング・スパリは化ック、電子ビーム蒸着などの物理蒸着とびが出た、とは、大力は、無電解メッキ・陽極酸化処理するは、電解メッキ・陽極酸化処理するには、からないであるには、ないのとでも、とにより作製することが好ましいことである。

すなわち、本発明の多色被覆表面物品の製造方

膜との密着性のよいこと、第2被膜の付きまわり

の良好性及び膜厚の微量制御の容易性であること からイオンプレーテイング, スパッタリングもし くはプラスマCVD法で行うのが好ましいことであ る。また、 (b) 工程におけるレーザは、 YAG,ルビ ー. ガラス等の固体レーザ、CO2、Ar 等のガスレ 一ザ及びその他液体、金属蒸気等のレーザがあ り、これらの内、基材の表面の微細部の溶触及び 除去が容易であることからYAG等の固体レーザが 好ましく、特に、バルス幅の調整及び低い照射エ ネルギーの制御の容易性からYAGが好ましいこと である。さらに、(c) 工程における第1被膜の形 成は、電解メッキ、無電解メッキで処理できる が、微細部を溶融及び除去した基材の凹部状面又 は凹部状線に緻密に密着性よく付着させるために 電解メッキが好ましいことである。この(c) 工程 の後処理として洗浄及び乾燥を行うが、この洗浄 時に第2被膜面上に付着した第1被膜は、殆んど

除去及び回収されるものである。もし、第2被膜

面上に第1被膜が残存している場合にはクロ

ス. レザー又はベーバー等で拭き取ることにより 第 1 被膜を除去することができる。

## (作用)

本発明の多色被覆表面物品は、基材の表面の 色彩を局部的に設けられた凹部状面又は凹部状線 へ第 1 被膜が形成されることにより基材と第 1 被 膜との密着強さが高められていること、また、 Au、白金族金属の第 1 被膜の場合、第 1 被腹と第

比較として、上述と同一基材の表面を局部的にマスキングし、溶射法でもって、 A & z 0 ューTi 0 z の混合被膜を形成した。次いで、基材の表面のマスキングを除去した後、上述と同様の金メッキ処理を施し、次に被膜面をラッピング処理して比較品1を得た。この比較品1は、 A & z 0 ューTi 0 z 被

2 被膜との剝離の容易性並びに第 1 被膜の基材表面の凹部状面又は凹部状線での耐剝燥性の高さから美麗で繊細な模様が鮮明に形成されているものである。

さらに、本発明の多色被覆表面物品の製造方法は、後処理が容易であること、特に Au. 白金族金属の第 1 被膜の場合には (c) 工程処理時に第 1 被膜が第 2 被膜面上に殆んど積層されないことから、後処理が容易になるものである。

#### (実施例)

#### 実施例1

表面を研摩及びラッピングで鏡面化した SUS 304 基材を従来から行われているホローカソード放電法 (HCD法) によるイオンプレーテイングで処理し、基材の表面に第2被膜としてのTiの被膜を形成した。次いで、Tiの被膜面上から東芝製YAGレーザ加工機 LAY-603 特型を用い、レーザ照射し、0.5 μm~1 mm幅で模様線を形成した。このレーザ照射は、パワー密度 200km/cm²、パルス幅で0.7ms で処理し、基材の表面が溶融及び/又は

膜厚さが約 500μm. 金の被膜厚さが3μmからなり、 A θ 20 2 - TiO 2 被膜面には微小クラックが入っていて、その面の光沢が悪く美的価値の低いものであった。

こうして得た本発明品 I 及び比較品 I の金被膜面上からセロテーブを接着させ、基材と金被膜との密着強さを調べた所、比較品 I の金の被膜は、I 回のセロテーブ接着で金の被膜が殆んど全部剝離したのに対し、本発明品 I の金の被膜は、5 回線り返してセロテーブ接着を行っても金の被膜が剝離しなかった。

## 実施例2

実施例1の本発明品1と同様に、イオンブレーティング又はスパッタリングと、レーザ照射と、電解メッキとにより表面処理を施し、 SUS 304 基材の表面に第1表に示した第1被膜の面部と、第2被膜の面部とが形成された本発明品2~5を実施例1と同様に調べて、その結果を第1表に併記した。また、本発明品2~5のそれぞれの第1被膜

をセロテーブの接着による耐剝離試験を行った所、本発明品2~5全てが5回繰り返しに耐えるものであった。さらに、基材の表面の凹部状面では凹部状線を基材断面からの深さとして求め、その深さを第1表に併記した。尚、本発明品5は、処理前に処理面の外周部をマスキングして、基材の金属色と被膜の色彩とで模様を作製したものである。

以下余白

実施例3

こうして得た本発明品6を実施例1と同様にして調べた所、3μm膜厚の金の被膜と1μm膜厚のTi(C,0)の被膜が形成されており、金の被膜の下地になっている基材の表面は、5~30μmの深さで基材内部へ凹部状になっていた。この本発明品6の金被膜の密着強さ

	, i	2. r の金属色と金色の2色	TiNの黄褐色とPtの2色	Ti (C. O) の別色とAgの2	黒色と金色と塔材の3色		
	凝	型	0.3 µm	2 4 3	3 µm	Ε η G	
第 一 第	2 14	拉西	25	z F	Ti (C, 0)	Ti (C. 0)	
	複	基材面からの深さ	15 д ш	ш т <u>с</u>	5 m m	10 mm	
	· 1	极度	3 ит	0.5 µm	E T	5 µm	
	#IX	村頂	Αu	Pt	A 89	ηn	
		本発明品2	本発明品3	本発明品4	本発明品5		

2色

をセロテーブ接着による耐剝離試験で調べた所、 5回繰り返しに対しても剝離が生じなかった。

実施例 4

JIS 規格のP20 相当材質の切削工具用スロー アウェイチップ TNMN220408形状の基材の表面に、 従来から行われているCVD 処理でもってTiC の被 膜を形成した後、TiC 被膜面上からレーザで0.5 μm~0.1 mm幅の線でもって第7図に示すような 「タンガロイ」の文字を形成し、次いで電解メッ キによるCu-Zn被膜処理、洗浄及び乾燥を行って 本発明品7を得た。この本発明品7は、灰黒色の TiC 被膜に黄銅色のCu-Znでなる「タ×ガ×イ」 の文字が鮮明に刻印されており、美麗なものであ った。また、本発明品7の断面を実施例1と同様 にして調べた所、CuーZn被膜が形成されている基 材は、TiC被膜の形成されている基材の表面から 10μm深く凹部状になっており、Cu- Zn被膜厚さ が 5 μm. TiC 被膜厚さが 2 μm からなるもので あった。さらに、Cu-Zn被膜の密着強さをセロテ ープ接着による耐剝離試験で調べた所、5回繰り

返しに対しても剝離が生じなかった。

(発明の効果)

本発明の多色被覆表面物品は、従来の多色物 品に比べてAu、Pt等の貴金属の被膜と基材との密 着性が高いこと、貴金属の被膜自体の人工汗等に 対する耐食性が高いこと、色彩及び/又は色調の 異なる他の被膜の中に貴金属の被膜による繊細で 美麗な文字や図形が形成されていることから、図 案、模様が鮮明であること、長寿命であること、 及び美的価値が高いという効果がある。このこと から、本発明の多色被覆表面物品及びその製造方 法は、装飾用又は刻印表示用として利用する各種 の材料もしくは部品、例えば時計ケースに代表さ れる装飾品、ゴルフクラブに代表されるスポーツ 用品、切削工具、耐摩工具に代表される工具材 料、及び電気部品等への品質表示、名称、トレー ドマーク、商標等を表示する装飾又は刻印表示と しての効果がある産業上有用な材料及びその製造 方法である。

4. 図面の簡単な説明

第1図~第5図は、本発明品における基材の表面の凹部状面又は凹部状線の代表的な断面形状図である。第6図は、本発明品の代表的な断面形状図である。第7図は、実施例4で作製した本発明品7の文字刻印付スローアウェイチップの斜視図ある。

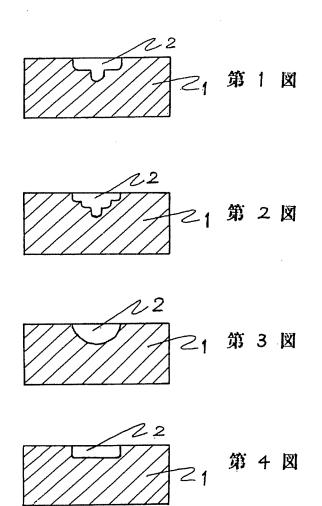
1 … 基材

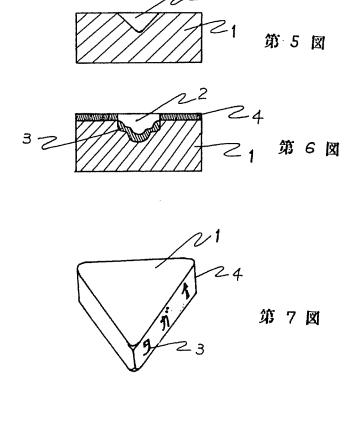
2 … 凹部状面又は凹部状線

3 … 第 1 被 膜

4 … 第 2 被膜

特許出顧人 東芝タンガロイ株式会社 同 上 株式会社 大和鍍金工場





第1頁の続き								
<b>5</b> 1	nt.C	l. <sup>5</sup>			識別記号		庁内整理番号	•
	23 C 25 C	18 20 28	4/08 8/31 6/00 8/00 7/00		į į	A E E P	9046—4K 6919—4K 6813—4K 6813—4K 6919—4K	
@発	明	者	渡	辺	徳	子	東京都葛飾区東立石2丁目19番1号場内	株式会社大和鍍金工
@発	明	者	渡	辺	昭	啓	東京都葛飾区東立石2丁目19番1号場内	株式会社大和鍍金工